

28 FEB 2003

CT/JP03/10890

27.08.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 2 月 2 5 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 7 4 2 0 8  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 3 7 4 2 0 8 ]

出 願 人                      東 洋 紡 績 株 式 会 社  
Applicant(s):

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

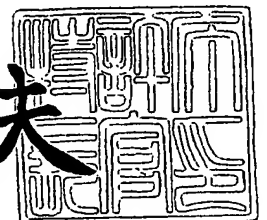
REC'D 17 OCT 2003

WIPO                      PCT

2 0 0 3 年 1 0 月    3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 1 6 1 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 02-0932

【提出日】 平成14年12月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 69/00

【発明者】

【住所又は居所】 福井県敦賀市東洋町 1 0 番 2 4 号 東洋紡績株式会社  
ポリマー開発センター内

【氏名】 辻井 康人

【発明者】

【住所又は居所】 福井県敦賀市東洋町 1 0 番 2 4 号 東洋紡績株式会社  
ポリマー開発センター内

【氏名】 丸山 岳

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 東洋紡績株  
式会社 本社内

【氏名】 小川 薫

【発明者】

【住所又は居所】 福井県敦賀市東洋町 1 0 番 2 4 号 東洋紡績株式会社  
ポリマー開発センター内

【氏名】 鈴木 健太

【特許出願人】

【識別番号】 000003160

【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

【代表者】 津村 準二

【代理人】

【識別番号】 100100561

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡田 正広

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 064002

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリアミドの連続製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ジアミン成分単位とジカルボン酸成分単位とを主として含むポリアミドの連続製造方法であって、

(a) 溶融ジアミンと溶融ジカルボン酸とをそれぞれ個別に準備する原料調合工程と、

(b) 溶融ジアミンと溶融ジカルボン酸とをそれぞれ、

原料供給装置と、前記原料供給装置の下流側に設けられた質量流量測定装置と、前記質量流量測定装置で測定された質量流量が予め設定された値となるように前記供給装置の出力を自動的に制御する制御システムとを含む原料供給手段を用いて、重合反応装置に連続的に導入し、ジアミンとジカルボン酸とを合流させる原料導入工程と、

(c) 重合反応装置に導入されたジアミンとジカルボン酸とを重縮合させる重合工程とを含む、ポリアミドの連続製造方法。

【請求項 2】 ジアミン成分単位とジカルボン酸成分単位とを主として含むポリアミドの連続製造方法であって、

(a) 溶融ジアミンと溶融ジカルボン酸とをそれぞれ個別に準備する原料調合工程と、

(b) 溶融ジアミンと溶融ジカルボン酸とをそれぞれ、

原料供給装置と、前記原料供給装置の下流側に設けられた質量流量測定装置と、前記質量流量測定装置で測定された質量流量が予め設定された値となるように前記供給装置の出力を自動的に制御する制御システムとを含む原料供給手段を用いて、管状反応装置に連続的に導入し、ジアミンとジカルボン酸とを合流させる原料導入工程と、

(c) 合流させられたジアミンとジカルボン酸とを、管状反応装置内を通過させアミド化を行い、アミド化生成物と縮合水とを含む反応混合物を得るアミド化工程と、

(d) 前記反応混合物を水の分離除去の可能な連続式反応装置に導入し、最終的に得られるポリアミドの融点以上の温度で水を分離除去しつつ重合度を高め、ポリアミドプレポリマーを得る初期重合工程と、

(e) ポリアミドプレポリマーを水の分離除去の可能な連続式反応装置に導入し、最終的に得られるポリアミドの融点以上の温度でさらに重合度を高め、所望の相対粘度 [RV] とされたポリアミドを得る後期重合工程とを含む、ポリアミドの連続製造方法。

【請求項 3】 (c) アミド化工程における管状反応装置は、管の内径を  $D$  (mm)、管の長さを  $L$  (mm) としたとき、 $L/D$  が 50 以上のものである、請求項 2 に記載のポリアミドの連続製造方法。

【請求項 4】 (e) 後期重合工程における連続式反応装置は、セルフクリーニング方式の横型二軸反応装置である、請求項 2 又は 3 に記載のポリアミドの連続製造方法。

【請求項 5】 (e) 後期重合工程における平均滞留時間は 1～30 分である、請求項 2～4 のうちのいずれか 1 項に記載のポリアミドの連続製造方法。

【請求項 6】 (e) 後期重合工程で得られるポリアミドの相対粘度 [RV] は 1.6～4.0 の範囲である、請求項 2～5 のうちのいずれか 1 項に記載のポリアミドの連続製造方法。

【請求項 7】 (e) 後期重合工程において、不活性ガスをパージすること、反応装置の真空度を調整すること、又はそれらの併用によって、ポリアミドの相対粘度 [RV] を制御する、請求項 2～6 のうちのいずれか 1 項に記載のポリアミドの連続製造方法。

【請求項 8】 (a) 原料調合工程において、原料調合時の雰囲気酸素濃度が 10 ppm 以下である、請求項 1～7 のうちのいずれか 1 項に記載のポリアミドの連続製造方法。

【請求項 9】 ポリアミドは、ジアミン成分としてメタキシリレンジアミン (MXD) を含み、且つジアミン成分を基準としてメタキシリレンジアミン (MXD) は少なくとも 70 モル% である、請求項 1～8 のうちのいずれか 1 項に記載のポリアミドの連続製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、品質の良好なポリアミドの連続製造方法に関する。本発明の連続製造方法は、脂肪族ポリアミド、芳香族含有ポリアミドのいずれにも適用できるが、製造条件のより難しい芳香族含有ポリアミドに好ましく適用できる。

**【0002】**

芳香環を有するポリアミドは、機械的強度及び寸法安定性に優れ、フィルム、シート、包装袋、ボトル、エンジニアリングプラスチック、繊維などに好ましく使用することができる。

**【0003】****【従来の技術】**

ポリアミド樹脂は物理的、機械的性質に優れていることから、フィルム、シート、包装袋、エンジニアリングプラスチック、繊維などの用途に広く使用されている。

**【0004】**

ポリアミドとして、ナイロン66などの脂肪族ポリアミドが代表例として挙げられる。これらの他、パラキシリレンジアミン(PXD)やメタキシリレンジアミン(MXD)などの芳香族ジアミンを原料として用い、吸水性の低減や弾性率の向上などを実現した芳香族含有ポリアミドも多数知られている。

**【0005】**

ポリアミド製造の原料としては、6,6-ナイロン製造におけるようにジアミンとジカルボン酸を用いるのが一般的である。この場合、製品としての使用に耐えうる重合度まで高めるためには、ジアミン成分とジカルボン酸成分のモルバランスの管理が重要となる。これを解決する方策として、ジアミン成分とジカルボン酸成分の両成分を水溶液として仕込んだ後、pH調整を行いアミンとカルボン酸との塩を形成する方法が一般的であるが、塩形成法では、重合反応を進めるためには多量の水分を除去することが必要となる。このため、生産量に比べて多量の熱量が必要となる上、装置が大型化するなどの問題点がある。さらに連続的に

製造しようとする場合、回分毎の pH 調整に時間を要するので効率の良い方法とは言い難い。

#### 【0006】

塩の水溶液を用いる重合法の前記の問題点を解決するために、溶媒としての水を使用せずにポリアミドの連続重合を行う方法が提案されている。

#### 【0007】

例えば、特表平 10-509760 号公報には、熔融状態のジカルボン酸過剰成分を多段反応器に供給し、不足のジアミン成分を該反応器に添加する方法が採用されている。しかし、この方法では重合反応器中でのジアミンの添加と重合反応を並行させることが必要となるため、装置の構造が特殊かつ複雑なものになってしまう。

#### 【0008】

特開 2001-200052 号公報には、キシリレンジアミンを含むジアミンとジカルボン酸とから成るスラリーをベントのない二軸押出機に連続的に供給し、加熱してアミド化反応を進める工程と、続いて、ベントのある 1 軸押出機中で、アミド化反応で生成する縮合水を分離除去しつつ、ポリアミドの重合度を高める工程とを含む、ポリアミドの連続式製造法が開示されている。同号公報によれば、80℃以下の低温でジアミンとジカルボン酸のスラリー溶液を回分式で調合してから重合反応を開始している。この方法では水溶液重合における装置の大型化の問題点は解消される。しかし、反応性に富むアミド化反応を起こさずにスラリー溶液を調製するには、温度及び水分率に厳密な管理が必要となる上、均質なスラリー溶液の調製に時間を要し、生産性に問題がある。

#### 【0009】

特表 2002-516366 号公報には、ナイロン 66 の連続式製造法が開示されている。同号公報によれば、融解したジカルボン酸と融解したジアミンとを原料計量システムにより等モル量混合し融解した反応混合物を生成させ、反応混合物を通気しない反応装置（静的インライン混合機）に流しポリアミド及び縮合水を含む第 1 の生成物流を形成し、第 1 の生成物流を通気されたタンク型反応容器に供給し、縮合水を除去しポリアミドを含む第 2 の生成物流を形成することが

記載され、また、第2の生成物流について、近赤外分光法によって、アミン末端基及びカルボン酸末端基の相対的な量を測定し、ジカルボン酸計量システム及び／又はジアミン計量システムを制御することが開示されている。

#### 【0010】

特表2002-516365号公報には、融解したジカルボン酸と融解したジアミンのモルバランスを制御するため、重合混合物中のカルボン酸末端基及びアミン末端基のバランスを近赤外分析計を用いて検出し、この検出結果によって融解したジカルボン酸及び融解したジアミンの少なくとも1つの質量流量速度を調節する制御システムが開示されている。

#### 【0011】

しかし、前記両公報のように、ジカルボン酸とジアミンのモルバランスの管理を、下流の重合混合物から上流の原料供給部へのフィードバックにより行うことは、タイムラグを生じるため常に正確なモルバランス制御を行い難いという点で好ましくなく、また制御系が複雑なものとなり費用がかかるといった欠点もある。

#### 【0012】

##### 【特許文献1】

特表平10-509760号公報

##### 【特許文献2】

特開2001-200052号公報

##### 【特許文献3】

特表2002-516366号公報

##### 【特許文献4】

特表2002-516365号公報

#### 【0013】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、品質の良好なポリアミド、例えば均質な脂肪族ポリアミド、とりわけ均質な芳香族含有ポリアミドの連続製造方法を提供することにある。特に、本発明の目的は、食品、飲料品、医薬品、化粧品などの用途における、フィ



ルム、シート、包装袋、ボトル等に好適な、酸素バリアー性に優れ、色調が良好であり且つ吸水率の小さいメタキシリレンジアミンをジアミン成分とするポリアミドの連続製造方法を提供することにある。

#### 【0014】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、ジアミン成分単位とジカルボン酸成分単位とを主として含むポリアミドの連続製造方法であって、

(a) 溶融ジアミンと溶融ジカルボン酸とをそれぞれ個別に準備する原料調合工程と、

(b) 溶融ジアミンと溶融ジカルボン酸とをそれぞれ、

原料供給装置と、前記原料供給装置の下流側に設けられた質量流量測定装置と、前記質量流量測定装置で測定された質量流量が予め設定された値となるように前記供給装置の出力を自動的に制御する制御システムとを含む原料供給手段を用いて、重合反応装置に連続的に導入し、ジアミンとジカルボン酸とを合流させる原料導入工程と、

(c) 重合反応装置に導入されたジアミンとジカルボン酸とを重縮合させる重合工程とを含む、ポリアミドの連続製造方法である。重合工程は、一段又は多段で行われる。

#### 【0015】

本発明は、ジアミン成分単位とジカルボン酸成分単位とを主として含むポリアミドの連続製造方法であって、

(a) 溶融ジアミンと溶融ジカルボン酸とをそれぞれ個別に準備する原料調合工程と、

(b) 溶融ジアミンと溶融ジカルボン酸とをそれぞれ、

原料供給装置と、前記原料供給装置の下流側に設けられた質量流量測定装置と、前記質量流量測定装置で測定された質量流量が予め設定された値となるように前記供給装置の出力を自動的に制御する制御システムとを含む原料供給手段を用いて、管状反応装置に連続的に導入し、ジアミンとジカルボン酸とを合流させる原料導入工程と、

(c) 合流させられたジアミンとジカルボン酸とを、管状反応装置内を通過させアミド化を行い、アミド化生成物と縮合水とを含む反応混合物を得るアミド化工程と、

(d) 前記反応混合物を水の分離除去の可能な連続式反応装置に導入し、最終的に得られるポリアミドの融点以上の温度で水を分離除去しつつ重合度を高め、ポリアミドプレポリマーを得る初期重合工程と、

(e) ポリアミドプレポリマーを水の分離除去の可能な連続式反応装置に導入し、最終的に得られるポリアミドの融点以上の温度でさらに重合度を高め、所望の相対粘度 [RV] とされたポリアミドを得る後期重合工程とを含む、ポリアミドの連続製造方法である。

#### 【0016】

本発明は、(c) アミド化工程における管状反応装置は、管の内径を  $D$  (mm)、管の長さを  $L$  (mm) としたとき、 $L/D$  が 50 以上のものである、前記のポリアミドの連続製造方法である。

#### 【0017】

本発明は、(c) アミド化工程における平均滞留時間は 10～120 分である、前記のポリアミドの連続製造方法である。

#### 【0018】

本発明は、(c) アミド化工程におけるせん断速度 ( $\gamma$ ) が  $0.1$  ( $1/s$ ) 以上、せん断応力 ( $\tau$ ) が  $1.5 \times 10^{-5} Pa$  以上である、前記のポリアミドの連続製造方法である。

#### 【0019】

本発明は、(c) アミド化工程において、反応混合物の相対粘度 [RV] を 0.05～0.6 高くする、前記のポリアミドの連続製造方法である。

#### 【0020】

本発明は、(d) 初期重合工程における平均滞留時間は 10～150 分である、前記のポリアミドの連続製造方法である。

#### 【0021】

本発明は、(e) 後期重合工程における連続式反応装置は、横型反応装置である

、前記のポリアミドの連続製造方法である。本発明は、(e) 後期重合工程における連続式反応装置は、セルフクリーニング方式の横型二軸反応装置である、前記のポリアミドの連続製造方法である。

#### 【0022】

本発明は、(e) 後期重合工程における平均滞留時間は1～30分である、前記のポリアミドの連続製造方法である。

#### 【0023】

本発明は、(e) 後期重合工程で得られるポリアミドの相対粘度[R<sub>V</sub>]は1.6～4.0の範囲である、前記のポリアミドの連続製造方法である。

#### 【0024】

本発明は、(e) 後期重合工程において、不活性ガスをパージすること、反応装置の真空度を調整すること、又はそれらの併用によって、ポリアミドの相対粘度[R<sub>V</sub>]を制御する、前記のポリアミドの連続製造方法である。

#### 【0025】

本発明は、(a) 原料調合工程において、原料調合時の雰囲気酸素濃度が10 ppm以下である、前記のポリアミドの連続製造方法である。

#### 【0026】

本発明は、ポリアミドは、ジアミン成分としてメタキシリレンジアミン(MXD)を含み、且つジアミン成分を基準としてメタキシリレンジアミン(MXD)は少なくとも70モル%である、前記のポリアミドの連続製造方法である。

#### 【0027】

##### 【発明の実施の形態】

まず、本発明の連続製造方法で製造されるポリアミドについて説明する。

本発明の連続製造方法は、ナイロン66等の脂肪族ポリアミド、芳香族含有ポリアミドのいずれにも適用できるが、アミン成分として70モル%以上のメタキシリレンジアミン(MXD)を含むポリアミドに好ましく適用できる。

#### 【0028】

ポリアミドは、ジアミン成分を基準としてメタキシリレンジアミンを70モル%以上含むことが、酸素バリアー性及び吸水性の点で重要である。メタキシリレ

ンジアミンの量が少ないほど、熱劣化や色調の点では有利となるが、酸素バリア性の点からは7.0モル%以上が必要で、望ましくは75モル%以上である。一方、吸水性の点からは、MXD自体が芳香環を有することから、ナイロン6やナイロン66などの脂肪族ポリアミドと比べて吸水率は小さく有利である。

#### 【0029】

望ましいポリアミドとしては、ジアミン成分として70モル%以上のメタキシリレンジアミン(MXD)を含むことを条件に、その他のジアミン成分としてのヘキサメチレンジアミン(HMD)、ジカルボン酸成分としてのアジピン酸(ADA)から構成されるポリアミドが挙げられる。

#### 【0030】

ジアミン成分としては、エチレンジアミン、1-メチルエチルジアミン、1,3-プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン(HMD)、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミンなどの脂肪族ジアミン類が挙げられ、その他にも、シクロヘキサレンジアミン、ビス-(4,4-アミノヘキシル)メタン、パラキシリレンジアミンなどが挙げられる。

#### 【0031】

ジカルボン酸成分としては、アジピン酸(ADA)、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、セバシン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、ウンデカン酸、ウンデカジオン酸、ドデカジオン酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸類、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、4,4-ジフェニルジカルボン酸などが挙げられる。

#### 【0032】

ポリアミド樹脂の相対粘度[R<sub>V</sub>]は、得られる成形体の物理的、機械的性質、並びに操業安定性の点からも、1.6~4.0の範囲にあることが望ましい。[R<sub>V</sub>]が1.6未満の場合、得られる成形体が機械的性質に劣るだけでなく、ベントアップを生じたり、ポリマーのストランド取り出しが難しくなり、チップ化時に割れが発生するなど操業面における影響が大きくなる傾向がある。逆に、

〔RV〕が4.0を超える場合、熔融粘度が高くなり、成形条件がより過酷なものとなることから、安定した品質の成形品が得られにくくなる傾向があり、また、それに要する労力に見合うだけの製品物性が期待できない。また、4.0を超える高い〔RV〕化を達成するためには、不活性ガスのパーシ量を増やしたり、高真空度の適用が必要となり、コストアップやベントアップなど操業不安定を招き好ましくない。より望ましい〔RV〕は1.9～3.8である。

#### 【0033】

ポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度〔AEG〕及び末端カルボキシル基濃度〔CEG〕は、上記相対粘度〔RV〕や、ジカルボン酸とジアミンとのモル比と相關する。一般的に実用に供されるポリアミド樹脂の〔AEG〕及び〔CEG〕は共に200 (meq/kg)以下である。これらの値は、ポリアミドの目的に応じて適宜選択される。

#### 【0034】

本発明の連続製造方法によると、〔AEG〕及び〔CEG〕のバラツキを効果的に抑制することができる。〔AEG〕及び〔CEG〕のバラツキは、それらの標準偏差あるいは変動範囲（経時における最大値と最小値との差）によって表され、これらの値が小さければ小さいほど、ポリアミドの品質がより均質であり好ましい。〔AEG〕の標準偏差は10 (meq/kg)以下であることが好ましく、また、〔CEG〕の標準偏差も10 (meq/kg)以下であることが好ましい。

#### 【0035】

ポリアミド樹脂の色調〔C<sub>o</sub>-b〕の値は小さいほど黄味が少なく、色調が良好であることを意味する。〔C<sub>o</sub>-b〕は一般的には-3～3の範囲にあれば、製品として問題ない。〔C<sub>o</sub>-b〕が-3未満であることは、それを達成するために要した労力に比べて、得られた色調の差は視認できる範囲外でありあまり意味がない。逆に、〔C<sub>o</sub>-b〕が3を超える場合は、黄味が増し、製品となってもその色調の悪化は明らかに視認できるようになる。望ましい〔C<sub>o</sub>-b〕は-2.5～2.8の範囲である。

#### 【0036】

ポリアミド樹脂の吸水率は、乾燥時と吸湿時との間の成形体の寸法変化の度合

を示す指標である。吸水率が高いと寸法変化が大きくなることから、吸水率は小さいほど望ましい。吸水率は、7%以下が望ましく、6.7%以下がさらに望ましい。吸水率は低いほど寸法安定性に優れるので、吸水率の下限は特に定められないが、ポリアミド固有の性質上、吸水率3.5%以下のポリアミドを得ることは技術的に難しい。

#### 【0037】

次に、本発明のポリアミドの連続製造方法について、図1を参照しつつ説明する。図1は、本発明のポリアミドの連続製造方法における概略工程を示すフロー図である。図1において、ポリアミドの連続製造方法は、原料調合工程(a)と原料導入工程(b)とアミド化工程(c)と初期重合工程(d)と後期重合工程(e)とを含む。すなわち、この例では、重合工程は、アミド化工程(c)と初期重合工程(d)と後期重合工程(e)とからなっている。

#### 【0038】

(原料調合工程)

原料調合設備は、ジカルボン酸の溶融槽(11)、その溶融液体の貯蔵槽(12)、ジアミンの溶融槽(13)及びその溶融液体の貯蔵槽(14)から主としてなる。図1には、この場合が例示されている。

#### 【0039】

ジカルボン酸の溶融温度及び貯蔵温度はその融点以上かつ融点+50℃(融点よりも50℃高い温度)以下が適当である。溶融温度及び貯蔵温度を必要以上に高温にすることは、原料の熱分解や劣化を誘発し好ましくない。逆に低温すぎると、不均一溶融となり、アミド化工程への原料供給精度が悪くなりやはり好ましくない。望ましい溶融温度及び貯蔵温度は、融点+5℃以上融点+25℃以下である。ジアミンについても同様であり、ジアミンの溶融温度及び貯蔵温度はその融点以上かつ融点+50℃以下が適当であり、融点+5℃以上融点+25℃以下が望ましい。ジアミンは通常、常温で液体であるものが多い。

#### 【0040】

ジカルボン酸及びジアミンのいずれについても、熱酸化分解や熱分解を抑制するために原料調合時の溶融槽及び貯蔵槽内を不活性ガス雰囲気下、例えば、窒素

ガス雰囲気下におくことが好ましい。この際、0.05～0.8 MPa、望ましくは0.1～0.6 MPaの加圧下の不活性ガス雰囲気下におくことが、外気の混入を防ぐ意味で好ましい。

#### 【0041】

原料調合時の雰囲気酸素濃度は得られるポリアミドの色調に大きく影響する。特に、メタキシリレンジアミンを原料とするポリアミドについては、この傾向が著しい。原料調合時の雰囲気酸素濃度は10 ppm以下であれば問題ないが、酸素濃度が10 ppm以上となると、得られるポリアミドの黄色味が強くなり製品の品位が悪くなる傾向がある。一方、酸素濃度の下限は特に定められないが、例えば、0.05 ppm以上である。ポリアミドの製造において、酸素濃度が0.05 ppm未満であることは何ら問題はないが、0.05 ppm未満を達成するためには酸素の除去工程が必要以上に煩雑となるだけで、色調をはじめその他の物性にほとんど影響は見られない。望ましい酸素濃度の範囲は0.05 ppm以上9 ppm以下であり、更に望ましくは0.05 ppm以上8 ppm以下である。

#### 【0042】

本発明において、予め酸素を除去し酸素濃度10 ppm以下とした溶融槽に原料を供給するか、又は原料を溶融槽に投入した後に酸素を除去し溶融槽内の雰囲気を酸素濃度10 ppm以下とするか、又は両者を併用するとよい。このことは、設備的あるいは操業面から選択すればよい。また、貯蔵槽内の雰囲気を酸素濃度10 ppm以下とすることも好ましい。

#### 【0043】

酸素の除去方法としては、真空置換法、加圧置換法あるいはその併用がある。置換に適用する真空度あるいは加圧度及び置換回数は所望する酸素濃度達成に最も効率のよい条件を選べばよい。

#### 【0044】

原料調合工程において、ポリアミドの分解抑制の目的や重合触媒としてアルカリ金属化合物やリン化合物を溶融槽に添加することも可能である。通常は、ジカルボン酸の溶融槽に添加するとよい。

## 【0045】

用いられるアルカリ金属化合物は、リチウム化合物、ナトリウム化合物、カリウム化合物などであるが、ナトリウム化合物が最も好ましい。また、リン化合物としては、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ピロリン酸、メタリン酸、ポリリン酸及びそれらの塩が用いられる。

## 【0046】

(原料導入工程)

原料導入工程では、原料調合工程において個別に溶融されたジカルボン酸とジアミンとを、各貯蔵槽(12)及び貯蔵槽(14)から、原料供給手段を用いて、アミド化工程の管状反応装置の入口(22)に連続的に導入し、ジアミンとジカルボン酸とを合流させる。

## 【0047】

原料供給手段は、原料供給装置(15)(16)と、原料供給装置(15)(16)の下流側(好ましくは直後)に設けられた質量流量測定装置(17)(18)と、質量流量測定装置(17)(18)で測定された質量流量が予め設定された値となるように供給装置(15)(16)の出力を自動的に制御する制御システム(19)とを含む。質量流量測定装置(17)(18)は、ジアミンとジカルボン酸との合流点よりも上流側に設けられていなければならない。

## 【0048】

原料供給装置(15)(16)自体の供給精度は、自動制御システム(19)を用いて精度の高い供給を行うため、1.5%以内であることが重要である。原料供給装置(15)(16)の望ましい精度は1%以下、さらに望ましくは0.5%以下、極めて望ましくは0.25%以下である。原料供給装置としては、定量性に優れることからプランジャーポンプの使用が望ましい。

## 【0049】

本発明においては、原料供給装置(15)(16)の下流側好ましくは直後に質量流量測定装置(17)(18)が設けられる。質量流量測定装置(17)(18)としては、コリオリ式等の流量計が使用できる。

## 【0050】



各原料供給装置(15)(16)から連続的に送り出される各原料の質量流量を、質量流量測定装置(17)(18)によって連続的に測定する。測定された各原料の質量流量を制御ユニット(19)に送る。制御ユニット(19)では、ジカルボン酸とジアミンについて所望のモルバランスとなるように各質量流量値が予め設定されている。測定された各原料の質量流量値がこの設定値から外れると、制御ユニット(19)から、各原料供給装置(15)(16)に、各質量流量値が設定値に戻るようその出力を制御するための制御信号が出され、各原料供給装置(15)(16)の出力が制御される。このようにして、各原料の質量流量値が自動制御され、常にポリマーの目的に応じた所望のモルバランスを保ってジカルボン酸とジアミンが管状反応装置の入口(22)に連続的に導入される。このように、本発明の原料導入工程において、原料供給装置から連続的に送り出される各原料の質量流量を、質量流量測定装置によって連続的に測定し、測定された質量流量が予め設定された値となるように自動的に供給装置の出力を制御しながら各原料を所定のモル比で重合反応装置に連続的に導入し、ジアミンとジカルボン酸とを合流させる。

#### 【0051】

質量流量測定装置(17)(18)が、原料供給装置(15)(16)の直後に設けられていると、供給装置(15)(16)と質量流量測定装置(17)(18)との間のタイムラグが非常に少なくなり、測定された各原料の質量流量値が即座に供給装置(15)(16)に反映されるので非常に好ましい。

#### 【0052】

ここで、流量測定装置として質量流量測定装置を用いることが重要である。容積流量測定装置では、原料の容積は周囲の温度の影響を受けるので、正確な制御ができなくなる。

#### 【0053】

(アミド化工程)

アミド化工程では、管状反応装置の入口(22)に連続的に導入され合流させられたジアミンとジカルボン酸とを、管状反応装置(21)内を通過させアミド化を行い、低重合度のアミド化生成物と縮合水とを含む反応混合物を得る。管状反応装置(21)内では、水の分離除去は行われない。

## 【0054】

管状反応装置(21)は、管の内径をD(mm)、管の長さをL(mm)としたとき、 $L/D$ が50以上のものであることが好ましい。管状反応装置には、その構造上液面制御が不要であること、プラグフロー性が高いこと、耐圧性が優れること及び設備費が安価であること等のメリットがある。 $L/D$ が50未満の場合、Lが小さいと、反応混合物流れの滞留時間が短くなり、相対粘度[R V]の上昇度合いが小さく、一方、Dが大きいと、プラグフロー性が小さくなり、滞留時間分布ができてしまい、所望する機能を果たさなくなる。 $L/D$ の上限については特に定められないが、滞留時間や相対粘度[R V]の上昇度合いを考慮すると、3000程度である。 $L/D$ は、下限については60以上がより好ましく、80以上がさらに好ましく、上限については2000以下がより好ましく、1000以下がさらに好ましい。また、Lは、下限については3m以上が好ましく、5m以上がより好ましく、上限については50m以下が好ましく、30m以下がより好ましい。

## 【0055】

管状反応装置(21)における反応条件は、ポリアミドの構造や目的とする重合度によって異なるが、例えば、内温は110～310℃であり、内圧は0～5MPaであり、反応混合物の管内平均滞留時間は10～120分である。アミド化生成物の重合度は、内温、内圧及び平均滞留時間によって制御できる。

## 【0056】

平均滞留時間が10分より短い場合、低重合度のアミド化生成物の重合度が低くなり、その結果、後工程において飛沫同伴、ベントアップ等を起こし操業不安定となりやすい。一方、平均滞留時間が120分より長い場合、アミド化が平衡に達し[R V]の上昇が頭打ちとなる一方で熱劣化が進行するため好ましくない。望ましい平均滞留時間は12～110分、さらに望ましくは15～100分である。平均滞留時間の制御は、管状反応装置の管の内径D、管の長さLの調整、あるいは原料供給量を変化させることで可能である。

## 【0057】

アミド化工程での重縮合反応により、管状反応装置(21)の入口(22)と出口(23)

とで、反応混合物の相対粘度  $[RV]$  が  $0.05 \sim 0.6$  上昇するようにすることが好ましい。 $[RV]$  の上昇を  $0.05$  より小さくした場合、滞留時間が短い場合と同様にアミド化生成物の重合度が低いため、後工程において飛沫同伴、ベントアップ等を起こし操業不安定となりやすい。一方、 $[RV]$  の上昇を  $0.6$  より大きくする場合、共存する縮合水の影響により熱劣化が進行しやすい。また粘度の上がりすぎた反応混合物は配管閉塞の原因となるので、操業に悪影響を及ぼすことがある。アミド化工程における望ましい  $[RV]$  の上昇範囲は  $0.15 \sim 0.5$ 、さらに望ましくは  $0.2 \sim 0.4$  である。

#### 【0058】

アミド化工程におけるプラグフロー性を保証するためには、せん断速度 ( $\gamma$ ) が  $0.1$  ( $1/\text{sec}$ ) 以上であり、せん断応力 ( $\tau$ ) が  $1.5 \times 10^{-5} \text{Pa}$  以上であることが好ましい。せん断速度とせん断応力のうちいずれか一方でも前記の値を下回ると、反応混合物の滞留時間分布の幅が広がってしまい、ポリアミドが着色したり工程変動を生ずることがある。望ましいせん断速度 ( $\gamma$ ) は  $0.3$  以上、せん断応力 ( $\tau$ ) は  $2.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$  以上である。これらの上限は特に定められないが、通常、せん断速度 ( $\gamma$ )  $100$  ( $1/\text{sec}$ ) 以下であり、せん断応力 ( $\tau$ ) が  $3 \times 10^{-2} \text{Pa}$  以下である。

#### 【0059】

(初期重合工程)

初期重合工程では、アミド化工程からの低重合度のアミド化生成物と縮合水とを含む反応混合物を、水の分離除去の可能な連続式反応装置に導入し、最終的に得られるポリアミドの融点以上の温度で水を分離除去しつつ重合度を高め、ポリアミドプレポリマーを得る。

#### 【0060】

初期重合工程では、縦型攪拌槽や遠心薄膜式蒸発機などの設備が適用できるが、反応条件の制御が簡便な縦型攪拌槽(31)を好ましく用いることができる。縦型攪拌槽(31)は、アミド化工程出口(23)からの反応混合物を連続的に受入れ、水の分離除去装置(32)を備え、その底部(33)からポリアミドプレポリマーを連続的に排出するように構成されている。

## 【0061】

初期重合工程における反応条件は、例えば、内温は最終的に得られるポリアミドの融点 ( $T_m$ ) 以上  $T_m + 90^\circ\text{C}$  以下であり、内圧は  $0 \sim 5 \text{ MPa}$  であり、平均滞留時間は  $10 \sim 150$  分である。望ましい反応条件は、内温はポリアミドの融点 ( $T_m$ ) 以上  $T_m + 80^\circ\text{C}$  以下であり、内圧は  $0 \sim 4 \text{ MPa}$  であり、平均滞留時間は  $15 \sim 140$  分であり、さらに望ましい反応条件は、内温はポリアミドの融点 ( $T_m$ ) 以上  $T_m + 70^\circ\text{C}$  以下であり、内圧は  $0 \sim 3.5 \text{ MPa}$  であり、平均滞留時間は  $20 \sim 130$  分である。反応条件が上記範囲から外れると到達重合度が低すぎたり、熱劣化や生産性の低下をきたすなど好ましくない。ポリアミドプレポリマーの重合度は、内温、内圧及び平均滞留時間によって制御できる。

## 【0062】

(後期重合工程)

後期重合工程では、初期重合工程からのポリアミドプレポリマーを水の分離除去の可能な連続式反応装置に導入し、最終的に得られるポリアミドの融点以上の温度でさらに重合度を高め、所望の相対粘度  $[RV]$  とされたポリアミドを得る。

## 【0063】

後期重合工程での連続式反応装置としては、一軸押出機や二軸押出機を使用することができる。二軸押出機はその反応効率も良く、ある程度のセルフクリーニング機能を有することから、一般的に推奨される。しかしながら、二軸押出機は、装置内全体を真空下とすることができないだけでなく、低熔融粘度物ではベントアップを起こしやすい。また、高剪断力のため温度制御が困難で、しかも滞留時間の自由度に制約があるなどの問題点がある。さらに滞留時間を長くするためには、装置が大型化し、設備費用も高価になるなどの不利がある。

## 【0064】

そこで、連続式反応装置として、セルフクリーニング方式の横型二軸反応装置(41)、例えば、三菱重工製のSCRを用いることが好ましい。セルフクリーニング方式の横型二軸反応装置(41)では、翼(ロータ)がネジレを持って僅かな隙間において重ねられた状態で2本の平行な駆動軸を構成し、2本の平行な駆動軸は

同方向に回転される。翼と翼とのクリアランスは、狭くなるほど翼同士のクリーニング効果が大きくなるので好ましい。セルフクリーニング方式の横型二軸反応装置における翼と翼とのクリアランスは装置の大きさにより変化するが、反応装置の内容積が  $0.15\text{ m}^3$  程度の場合、翼と翼とのクリアランスは望ましくは  $50\text{ mm}$  以下、さらに望ましくは  $20\text{ mm}$  以下、極めて望ましくは  $10\text{ mm}$  以下である。

#### 【0065】

セルフクリーニング方式の横型二軸反応装置は、一般的な横型二軸反応機と比べて、翼と内壁とのクリアランスが小さいので、駆動軸の回転に伴い内壁のクリーニング効果がもたらされる。翼と内壁とのクリアランスは装置の大きさにより変化するが、反応装置の内容積が  $0.15\text{ m}^3$  程度の場合、翼と内壁とのクリアランスは望ましくは  $15\text{ mm}$  以下、さらに望ましくは  $10\text{ mm}$  以下、極めて望ましくは  $5\text{ mm}$  以下である。

#### 【0066】

翼と内壁とのクリアランスが小さいという点は二軸押出機でも同じである。しかしながら、翼同士間にかなりの隙間があり且つ駆動軸が逆方向に回転する二軸押出機と比べ、SCRでは翼同士間には僅かな隙間しかなく且つ平行な2本の駆動軸が同方向に回転するので、さらに翼同士のクリーニング効果が大きくなる。セルフクリーニング効果により、スケール付着の低減、コンタミネーションの減少による品質向上をもたらすので、反応中に熱劣化の起こり易いポリアミドの製造に好適に使用される。さらに、二軸押出機と異なり装置内全体を真空下におくことが可能であることから低熔融粘度物に対しても真空が適用できること、また、剪断力による発熱が小さく、滞留時間も比較的長く、粘度変動、流量変動に対する適用力が高く、しかも、生産可能粘度幅が大きいという利点がある。更に、設備的には、二軸押出機に比べ、コンパクト化が可能で、しかもコスト的に安価であるという有利性を有する。

#### 【0067】

後期重合工程の反応条件は、ポリアミドの種類や所望する相対粘度  $[RV]$  によって異なるが、樹脂温度はポリアミドの融点 ( $T_m$ ) 以上  $T_m + 80^\circ\text{C}$  以下、

望ましくは融点以上  $T_m + 70^\circ\text{C}$  以下である。樹脂温度が  $T_m + 80^\circ\text{C}$  以上となると、ポリアミドの劣化が加速されやすく、物性低下や着色の原因となる。逆に、 $T_m$  以下では、ポリアミドが固化し、反応装置の損傷を招く危険性がある。

#### 【0068】

連続式反応装置における平均滞留時間は、ポリアミドの種類、所望する相対粘度  $[RV]$ 、真空度、後述する酸無水物化合物の添加、後述する不活性ガスのパーズ等によっても異なるが、1～30分であることが好ましい。平均滞留時間が1分未満では、1.6～4.0の範囲の  $[RV]$  を有するポリアミドが得られにくく、逆に、平均滞留時間が30分を超えると、ポリマーの連続式反応装置への供給量を小さくすることが必要となり、生産性の著しい低下をきたす。望ましい平均滞留時間は1.5～25分、さらに望ましくは2～20分である。

#### 【0069】

反応装置SCRのスクリュウ回転数 (rpm) は、二軸押出機の場合と異なり重合反応や平均滞留時間に与える影響は小さく、適宜選択すれば良いが、一般的には20rpm～150rpmが適用される。

#### 【0070】

後期重合工程における重要な機能として相対粘度  $[RV]$  の制御がある。

$[RV]$  の制御方法としては①不活性ガスのパーズ、②真空度、③不活性ガスのパーズと真空度の併用がある。以下に各法について説明する。

#### 【0071】

不活性ガスパーズは重合反応を促進する一方で、パーズ量を調整することで  $[RV]$  の制御ができる。不活性ガスパーズは、不活性ガスパーズ口(42)から行う。不活性ガスのパーズ量は所望する  $[RV]$ 、温度などの重合条件によって異なるが、その量はポリマー1kgあたり0.005～10Lが望ましい。パーズ量が10L/kgを超えると、重合反応の促進作用より使用する不活性ガス量が過剰となり、コストアップ要因となる。より望ましいパーズ量は0.005～9.5L/kg、更に望ましくは0.01～9L/kgである。また、不活性ガスパーズを行わずとも所望の  $RV$  が得られる場合は、パーズを行わないこと（すなわち、パーズ量：10L/kg）も可能である。不活性ガスとしては、ポリアミド

生成反応に対して不活性であれば種類を問わないが、窒素ガスが安全面、コスト面で有利である。

#### 【0072】

また、真空度によっても重合反応を促進し、反応速度が制御できる。真空口(43)を通じて行う。ポリアミドの生成反応はカルボン酸とアミンの縮合反応であり、生成する水を除去することで、重合反応は促進される。後期重合工程で適用する真空度は、所望する[R V]、重合条件によって異なるが、150~1200 hPaである。150 hPa未満となると、後期重合工程において、ポリマーがベントアップしたり、配管を詰まらせたり、安定した操業性が期待できない。逆に、1200 hPaを超えると、真空度の効果はあまりなく、所望する[R V]への到達速度が遅くなり生産性が低下し、場合によっては、所望する[R V]に到達しない場合もある。望ましい真空度は200~1100 hPa、さらに望ましくは250~1050 hPaである。

#### 【0073】

ADA-MXDを主原料とするポリアミドにおいて望ましい[R V]の制御方法は、不活性ガスパージと真空度の併用である。この方法の利点は、不活性ガス、又は真空度単独では達し得なかった高[R V]のポリアミドの製造が容易なこと、また、[R V]の制御が一定真空度下では不活性ガスのパージ量の調整で可能となり、あるいは逆に不活性ガス量一定下では真空度の調整で可能となり、[R V]制御がより柔軟に行える利点がある。

#### 【0074】

望ましい条件は、不活性ガスパージ量が0.005~9.5 L/kg、真空度は200~1150 hPa、更に望ましくは0.01~9 L/kg、250~1100 hPaである。不活性ガスパージ量が0.005 L/kg未満であるか、又は真空度が1150 hPaを超えると、重合速度が遅くなる。逆に、不活性ガスパージ量が9.5 L/kgを超えるか、又は真空度が200 hPa未満となると、不活性ガスの使用量が増加してコストアップ要因となり、また、重合速度が遅くなって生産性が低下するなどの不利を生じる。

#### 【0075】

一方、重合反応を抑制したい場合には、酸無水物化合物の添加によって重合反応を制御できる。添加口(44)を通じて行う。酸無水物化合物の添加により、ポリマーの末端アミノ基が封鎖されるので、重合反応を抑制できると考えられる。使用できる酸無水物化合物としては、ヘキサヒドロ無水フタル酸(HOPA)、無水フタル酸、無水トリメット酸、無水ピロメリット酸、無水コハク酸などが挙げられ、ポリアミドの色調の点からHOPAの使用が望ましい。酸無水化合物の添加量は、所望する[R V]によって特に限定されるものではないが、通常はポリマー1kgあたり150meq/kg以下が望ましい。添加量が150meq/kgを超えると、重合速度が遅くなったり、ベントアップ要因となり操業安定性が悪くなる。また、未反応の酸無水物化合物がポリマー中に残留しポリアミドの品質低下の原因になる。

#### 【0076】

[R V]の制御方法は前記の方法に限定されるものではなく、アルカリ金属化合物の添加や、従来公知の各種の手段を実施可能である。

#### 【0077】

##### 【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例で得られたポリアミド樹脂の特性値は以下の方法で評価した。

#### 【0078】

##### (1) 相対粘度 [R V]

ポリアミド樹脂0.25gを96%硫酸25mlに溶解し、オストワルド粘度管にて測定した。

#### 【0079】

##### (2) 末端アミノ基濃度 [A E G]

ポリアミド樹脂試料0.6gをフェノール/エタノール(容積比4/1)50mlに溶解し、次いで、これに水/エタノール(容積比3/2)20mlを加え、指示薬メチルオレンジを一滴加えた。エタノール性塩酸水溶液(1/10NのHClの100mlとエタノール50mlに蒸留水を加えて500mlに調製し



たもの)で滴定し、以下の式により末端アミノ基濃度 [AEG] を算出した。

$$AEG(\text{meq/kg}) = \{ [(A-B) \times N \times f] / (w \times 1000) \} \times 10^6$$

A: 滴定量 (ml)

B: 溶媒のブランク滴定量 (ml)

N: エタノール性 HCl の濃度 (mol/l)

f: エタノール性 HCl のファクター

w: 試料重量 (g)

【0080】

(3) 末端カルボキシル基濃度 [CEG]

ポリアミド樹脂試料 0.2 g にベンジルアルコール 10 ml を加え、205 ± 5℃にて5分間で溶解させた。この溶液を水中にて15秒間冷却し、フェノールフタレインを指示薬として、エタノール性水酸化カリウム溶液 (0.5 N-KOH 80 ml にエタノールを加え 1000 ml に調製したもの) で滴定し、以下の式により末端カルボキシル基濃度 [CEG] を算出した。

$$CEG(\text{meq/kg}) = \{ [(A-B) \times N \times f] / (w \times 1000) \} \times 10^6$$

A: 滴定量 (ml)

B: 溶解のブランク滴定量 (ml)

N: エタノール性水酸化カリウムの濃度 (mol/l)

f: エタノール性水酸化カリウムのファクター

w: 試料重量 (g)

【0081】

[実施例 1]

溶融槽(11)に25 kgの粉末状アジピン酸 (ADA)、溶融槽(13)にメタキシリレンジアミン (MXD) 18 kgをそれぞれ供給した。続いて、溶融槽(11)及び溶融槽(13)それぞれについて、40 hPaの真空度を5分間保持した後、窒素ガスで常圧とした。同操作を3回繰り返した後、0.2 MPaの窒素圧で、ADAは180℃に、MXDは60℃に加熱し、それぞれ溶融液体とした。引き続き、ADAを貯蔵槽(12)に、MXDを貯蔵槽(14)に移送した。

【0082】

ADA、MXDの各溶融原料を、プランジャーポンプ(15)(16) (いずれも、富士テクノ工業製、型式 HYS-A-JS-10)にて、アミド化工程管状反応装置 ( $L/D=780$ ) (21)へ定量供給した。ADAとMXDの質量流量は、プランジャーポンプ(15)(16)の直後に備え付けられた質量流量計(17)(18) (いずれも、オーバル社製コリオリ式流量計、型式CN003D-SS-200R) の指示値がそれぞれ  $4.75 \text{ kg/hr}$ 、 $4.42 \text{ kg/hr}$ となるように、制御ユニット(19)によってプランジャーポンプ(15)(16)の出力を自動的に制御した。アミド化工程における反応条件は、入口(22)での内温  $180^\circ\text{C}$ 、出口(23)での内温  $255^\circ\text{C}$ 、内圧  $0.7 \text{ MPa}$ 、平均滞留時間  $30$ 分であった。

#### 【0083】

アミド化工程を経た反応混合物を、内温  $255^\circ\text{C}$ 、内圧  $0.7 \text{ MPa}$ 、 $30 \text{ rpm}$ の攪拌下の条件に設定された初期重合工程の縦型攪拌槽(31)へと供給し、同条件下で  $50$ 分間滞留させ、同時に縮合水を留去した。引き続き、初期重合工程を経た反応物を、反応温度  $255^\circ\text{C}$ 、真空度  $1013 \text{ hPa}$ 、窒素ガスパージ量  $1.13 \text{ L/kg}$ 、スクリー回転数  $50 \text{ rpm}$ の条件に設定されたSCR(41)へと供給し、 $10$ 分間の平均滞留時間を経た後、ポリアミドを連続的に吐出させた。ポリアミドを  $30$ 分間の間隔をおいて  $5$ 回採取し、採取されたポリアミドについて、[RV]、[AEG]、[CEG]をそれぞれ測定した。表1に、[RV]、[AEG]、[CEG]それぞれの平均値、標準偏差、範囲(5回のうちの最大値と最小値との差)を示す。

#### 【0084】

##### [実施例2]

ADAとMXDの質量流量設定値をそれぞれ  $4.63 \text{ kg/hr}$ 、 $4.27 \text{ kg/hr}$ と変更した以外は、実施例1と同様に行った。

#### 【0085】

##### [実施例3]

溶融槽(11)に  $25 \text{ kg}$ の粉末状アジピン酸(ADA)、溶融槽(13)に液体のヘキサメチレンジアミン(HMD)  $18 \text{ kg}$ をそれぞれ供給した。続いて、溶融槽(11)及び溶融槽(13)それぞれについて、 $40 \text{ hPa}$ の真空度を  $5$ 分間保持した後

、窒素ガスで常圧とした。同操作を3回繰り返した後、0.2 MPaの窒素圧で、ADAは180℃に、HMDは60℃に加熱し、それぞれ熔融液体とした。引き続き、ADAを貯蔵槽(12)に、HMDを貯蔵槽(14)に移送した。

#### 【0086】

ADA、HMDの各熔融原料を、プランジャーポンプ(15)(16)（実施例1で用いたのと同じもの）にて、アミド化工程管状反応装置（ $L/D=780$ ）(21)へ定量供給した。ADAとHMDの質量流量は、プランジャーポンプ(15)(16)の直後に備え付けられた質量流量計(17)(18)（実施例1で用いたのと同じもの）の指示値がそれぞれ4.25 kg/hr、3.38 kg/hrとなるように、制御ユニット(19)によってプランジャーポンプ(15)(16)の出力を自動的に制御した。アミド化工程における反応条件は、入口(22)での内温180℃、出口(23)での内温270℃、内圧1.0 MPa、平均滞留時間30分であった。

#### 【0087】

アミド化工程を経た反応混合物を、内温270℃、内圧1.0 MPa、30 rpmの攪拌下の条件に設定された初期重合工程の縦型攪拌槽(31)へと供給し、同条件下で50分間滞留させ、同時に縮合水を留去した。引き続き、初期重合工程を経た反応物を、反応温度270℃、真空度1013 hPa、窒素ガスパージ量0.3 L/kg、スクリー回転数50 rpmの条件に設定されたSCR(41)へと供給し、10分間の平均滞留時間を経た後、ポリアミドを連続的に吐出させた。ポリアミドを30分間の間隔をおいて5回採取し、採取されたポリアミドについて、[RV]、[AEG]、[CEG]をそれぞれ測定した。

#### 【0088】

##### [比較例1]

ADAとMXDの質量流量計(17)(18)の指示値がそれぞれ4.75 kg/hr、4.42 kg/hrとなるように、プランジャーポンプ(15)(16)の出力を一度調節し、調節後はポンプ(15)(16)の出力をそのまま一定に維持し、質量流量計(17)(18)の指示値及び制御ユニット(19)を用いたポンプ(15)(16)出力の自動制御は行わなかった。それ以外は、実施例1と同様に行った。

#### 【0089】

## 〔比較例 2〕

流量計を質量流量計から容積流量計に変更し、A D A についての容積流量計の指示値が 5 . 2 3 L / h r、M X D についての容積流量計の指示値が 4 . 6 2 L / h r となるように、制御ユニット (19) によってプランジャーポンプ (15) (16) の出力を自動的に制御した。それ以外は、実施例 1 と同様に行った。

【 0 0 9 0 】

【表 1】

|      | 原料      | ポリマー特性    |           |      |      |      |      |                |      |       |                |       |    |
|------|---------|-----------|-----------|------|------|------|------|----------------|------|-------|----------------|-------|----|
|      |         | 製造条件      |           |      | [RV] |      |      | [AEG]          |      |       | [CEG]          |       |    |
|      |         | 流量設定値     |           |      | 平均   | 標準偏差 | 範囲   | 平均<br>(meg/kg) | 標準偏差 | 範囲    | 平均<br>(meg/kg) | 標準偏差  | 範囲 |
|      |         | ジカルボン酸    | ジアミン      |      |      |      |      |                |      |       |                |       |    |
| No.  |         |           |           |      |      |      |      |                |      |       |                |       |    |
| 実施例1 | ADA/MXD | 4.75kg/hr | 4.42kg/hr | 2.26 | 0.04 | 0.15 | 73.1 | 6.2            | 17.7 | 67.2  | 7.0            | 22.5  |    |
| 実施例2 | ADA/MXD | 4.63kg/hr | 4.27kg/hr | 2.23 | 0.03 | 0.08 | 45.9 | 6.7            | 20.4 | 90.7  | 5.4            | 12.9  |    |
| 実施例3 | ADA/HMD | 4.25kg/hr | 3.38kg/hr | 1.91 | 0.04 | 0.14 | 62.5 | 6.8            | 18.2 | 72.3  | 7.9            | 24.8  |    |
| 比較例1 | ADA/MXD | -         | -         | 1.84 | 0.13 | 0.36 | 56.7 | 32.5           | 98.3 | 155.9 | 65.5           | 207.6 |    |
| 比較例2 | ADA/MXD | 5.23L/hr  | 4.62L/hr  | 2.13 | 0.08 | 0.34 | 72.8 | 10.9           | 41.5 | 72.9  | 19.5           | 76.4  |    |

## 【0091】

以上のポリアミドの製造条件及び得られたポリアミドの特性を表1に示す。いずれの実施例1～3においても、操作は良好であり、非常に均質な物性を有するポリアミドが得られた。実施例1と実施例2より、ADAとMXDの供給質量流量の設定によって、目的とする特性を有するポリアミドを非常に均質に製造できることが明らかとなった。

## 【0092】

一方、比較例1では、実施例1と同じ原料供給質量流量としたにも係わらず、得られたポリアミドの経時による物性変動は非常に大きくなった。プランジャーポンプの出力のみによって原料の供給流量設定を行うと、ADAとMXDを常に一定質量流量で供給できず、ADAとMXDのモルバランスが変動した結果と考えられる。

## 【0093】

比較例2では、制御ユニットによってプランジャーポンプの出力を自動的に制御したが、得られたポリアミドは、実施例1と実施例2に比較して物性変動が大きくなった。容積流量計では、質量流量計ほどの正確な制御ができなかった。

## 【0094】

## 【発明の効果】

本発明によれば、品質の良好なポリアミド、とりわけ均質な芳香族含有ポリアミドの連続製造方法が提供される。本発明の方法では、食品、飲料品、医薬品、化粧品などの用途における、フィルム、シート、包装袋、ボトル等に好適な、酸素バリアー性に優れ、色調が良好であり且つ吸水率の小さいメタキシリレンジアミンをジアミン成分とするポリアミドが連続的に均質に製造される。このメタキシリレンジアミンを成分として含むポリアミドは、ポリエチレンテレフタレートなどの異種ポリマーの改質にも使用できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のポリアミドの連続製造方法の概略工程を示すフロー図である。

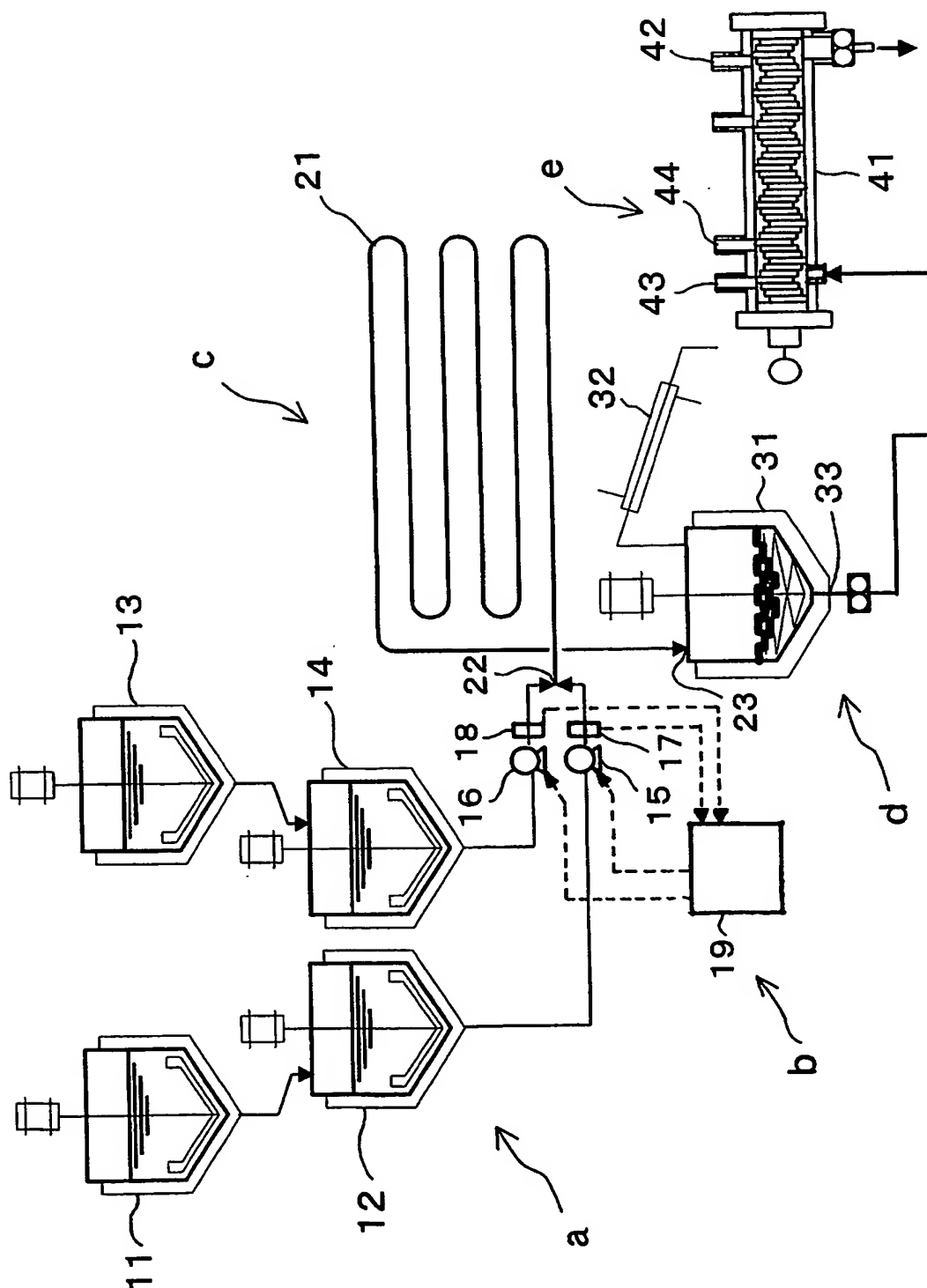
## 【符号の説明】

- (a) : 原料調合工程
- (b) : 原料導入工程
- (15)(16) : 原料供給装置
- (17)(18) : 質量流量測定装置
- (19) : 制御ユニット
- (c) : アミド化工程
- (21) : 管状反応装置
- (d) : 初期重合工程
- (e) : 後期重合工程
- (41) : セルフクリーニング方式の横型二軸反応装置

【書類名】

図面

【図 1】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 品質の良好なポリアミド、とりわけ均質な芳香族含有ポリアミドの連続製造方法を提供する。

【解決手段】 (a) 溶融ジアミンと溶融ジカルボン酸とをそれぞれ個別に準備する原料調合工程と、(b) 溶融ジアミンと溶融ジカルボン酸とをそれぞれ、原料供給装置15,16 と、供給装置15,16 の下流側に設けられた質量流量測定装置17,18 と、質量流量測定装置17,18 で測定された質量流量が予め設定された値となるように供給装置15,16 の出力を自動的に制御する制御システム19とを含む原料供給手段を用いて、重合反応装置に連続的に導入し、ジアミンとジカルボン酸とを合流22させる原料導入工程と、(c) 重合反応装置21に導入されたジアミンとジカルボン酸とを重縮合させる重合工程とを含む、ポリアミドの連続製造方法。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 2 - 3 7 4 2 0 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 1 6 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 0 日

[ 変更理由 ]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号

氏 名

東洋紡績株式会社